

The Substitution of High-Cis Polybutadiene Instead of Low-Cis Types in Production of High Impact Polystyrene

مهدی نکومنش حقیقی^{*}، آرش پیامی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۲/۸/۸

چکیده

در این پژوهش امکان کاربرد پلی بوتادی آن پر سیس تولیدی مجتمع پتروشیمی اراک در تهیه پلی استیرنهای مقاوم بررسی شده است. با استفاده از یک روش پلیمر شدن صنعتی مربع که در آن پلی بوتادی آن کم سیس بکار رفته تلاش شده است که طی ۶ بار پلیمر شدن با افزایش تدریجی پلی بوتادی آن پر سیس اراک، جایگزینی ۱۰۰ درصد انجام شود. برای کلیه واکنشها برنامه دمایی ثابت انتخاب شده و پلیمر شده‌ها به روش گرمی بدون استفاده از پروکسیدها و با ۵ درصد اتیل بنزن به عنوان حلال انجام پذیرفتند. در کلیه واکنشها روند تغییرات درجه تبدیل در حین پلیمر شدن با خروج نمونه‌ها در طول واکنش بدست آمد و با استفاده از آنها درصد ژل، شاخص تورم و جرم مولکولی معین و بررسی شد.

با توجه به نتایج بدست آمده نظری می‌رسد که جایگزینی مستقیم (نه تدریجی) پلی بوتادی آن پر سیس اراک کمترین تغییرات سینتیکی را نسبت به پلیمر شدن مربع به همراه دارد.

واژه‌های کلیدی: پلی بوتادی آن پر سیس، پلی بوتادی آن کم سیس، مقدار ژل، شاخص تورم، تبدیل

Key Words: *high-cis polybutadiene, low-cis polybutadiene, gel content, swelling index, conversion*

مقدمه

موجود، استرومپلسنسکی [۱] اولین پژوهشگری بوده که به سال ۱۹۲۷ پلی استیرن مقاوم را از پلیمر شدن محلول لاستیک طبیعی در استیرن تهیه کرده است. با این حال، تولید انبوه آن بعدها و در سال ۱۹۵۲ در ایالات متحده آمریکا و به وسیله شرکت داو آغاز شد [۱].

نگاهی به مجموعه مقالات و اختراعات ثبت شده در این زمینه نشان می‌دهد که تقریباً در همه مواردی که پژوهشگران سعی در ساخت پلی استیرنهای مقاوم با خواص ویژه داشته‌اند از پلی بوتادی آنهایی استفاده کرده‌اند که ویژگیهای آنها مانند گرانیویتهای مونی و محلولی،

پلی استیرن مقاوم یکی از رایجترین پلیمرهای استیرنی است که از آن در ساخت ظروف غذاخوری، جداره داخلی یخچالها، بدنه تلویزیونها، صفحه کلیدهای کامپیوتر، ورقهای مورد نیاز گرماشکل دهی، اسباب بازیها و دیگر قطعات تزریقی استفاده می‌شود.

پلیمر یاد شده از کوپلیمر شدن پیوندی مونومر استیرن با لاستیکهایی چون SBR، BR و EPDM حاصل می‌شود. بنابر مدارک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: M.Nekoomanesh@proxy.upi.ac.ir

درصد‌های ۱۰۲- وینیل، ۱۰۴- سیس و ۱۰۴- ترانس و نیز نحوه پراکندگی آنها در طول زنجیر با انواع تجاری متفاوت بوده است. در این ارتباط می‌توان به کارهای ایباراجی در ساخت پلی‌استیرنهای با مقاومت در برابر ضربه زیاد در دمای پایین [۲]، تراناکا در ساخت پلی‌استیرنهای با مقاومت در برابر ضربه و مدول بالا [۳]، ایمای در ساخت پلی‌استیرنهای با مقاومت در برابر ضربه و جلای زیاد [۴] و نیز آخرین آنها آساکورا در ساخت پلی‌استیرنهای مقاوم با استفاده از پلی‌بوتادی‌انهای برتر از انواع پر سیس و کم سیس [۵] اشاره کرد. در این میان یکی از جالبترین پژوهشها مربوط به گروه ساردلیس [۶] است. وی و همکارانش نشان دادند که علی‌رغم پایینتر بودن دمای Tg پلی‌بوتادی‌انهای پر سیس (۹۸°C-) نسبت به انواع کم سیس (۷۸°C-)، میل به بلورینگی زنجیرهای پر سیس موجب انجماد آنها در دمای ۴۰°C- شده و فاز لاستیکی پلی‌استیرنهای مقاوم دارای زنجیرهای یاد شده از این دما به بعد منجمد می‌شود.

در این پژوهش سعی بر این است که با جایگزینی تدریجی پلی‌بوتادی‌ان‌های پر سیس با انواع کم سیس و مطالعه گرانروی محلولی، جرم مولکولی و درصد وینیل آمیزه‌ها، خواص فیزیکی-مکانیکی پلی‌استیرنهای مقاوم تولید شده را بهینه کرد. آنچه در این مقاله می‌آید بررسی روند تغییرات سینتیکی حاصل از این جایگزینی است و مطالعه خواص فیزیکی-مکانیکی پلیمر تولید شده به مقالات بعدی موقوف می‌شود.

تجربی

مواد

برای فرمولبندی آمیزه‌های واکنش از مواد زیر استفاده شده است: استیرن نوع صنعتی، بدون تقطیر و تهیه شده از مجتمع پتروشیمی تبریز، پلی‌بوتادی‌ان پر سیس نوع ۱۲۲۰ با مقدار ۱۰۴- سیس ۹۷ درصد و تهیه شده از مجتمع پتروشیمی اراک، پلی‌بوتادی‌ان کم سیس نوع تجاری به نام Buna با مقدار ۱۰۴- سیس ۳۵ درصد، ۱۰۴- ترانس ۵۱ درصد و ۱۰۲- وینیل ۱۲ درصد و حداکثر مقدار ژل متورم ppm ۱۵۰، استارات روی نوع صنعتی و با میزان روی ۶/۱۰ درصد و چگالی ۲۵g/cm³ و دمای ذوب ۱۲۷°C، پایدار کننده نوع صنعتی با حداقل خلوص ۹۸ درصد و دمای ذوب ۵۱°C و چگالی ۲۵g/cm³ و اتیل بنزن نوع صنعتی و بدون تقطیر و تهیه شده از مجتمع پتروشیمی تبریز. شناسایی نمونه‌ها نیز با استفاده از متانول نوع صنعتی، بدون تقطیر و تهیه شده از مجتمع پتروشیمی شیراز، استون نوع صنعتی تهیه شده از شرکت Shell Chemical و با حداقل خلوص ۹۸

درصد، متیل اتیل کتون نوع صنعتی تهیه شده از شرکت Shell Chemicals و با حداقل خلوص ۹۹ درصد و تولوئن نوع صنعتی بدون تقطیر و تهیه شده از مجتمع پتروشیمی اصفهان انجام شده است.

دستگاهها

در این پژوهش برای تعیین گرانروی محلولی از گرانروی‌سنج بروکفیلد (Brook field) و برای تعیین درصد *Active of SID* (Polymix) و سانتیفریژ (Densley) استفاده شد. شاخص نمونه‌ها با استفاده از الک با مش ۴۰ اندازه‌گیری شد و جرم مولکولی نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) و با استفاده از دستگاه waters-۱۵۰°C در محاسبه شد. توزین نمونه‌ها در کلیه مراحل نیز با استفاده از ترازوی رقمی (Libror) با دقت ۰/۰۱g انجام گرفت.

روش تولید

الف- صنعتی

رایجترین روشهای تولید صنعتی پلی‌استیرنهای مقاوم شامل پلیمرشدن جرمی یا جرمی-تعلقی محلول لاستیک در استیرن است. گرچه در طول دهه‌های ۷۰ و ۸۰ میلادی روش جرمی-تعلقی عمده‌ترین روش تولید محسوب می‌شد، اما از دهه ۹۰ بتدریج کنار گذاشته شد. مهمترین دلیل آن نیز هزینه زیاد فرایندهای پایین دستی بود که پس از انجام واکنش باید روی بودر حاصل انجام می‌گرفت. از این رو، اکثر تولیدکنندگان سعی در جایگزینی آن با فرایند جرمی دارند. این جایگزینی منحصر به HIPS نبوده و برای ABS نیز صادق است [۹-۷]. آمیزه موردنیاز برای پلیمرشدن جرمی علاوه بر لاستیک و استیرن شامل افزودنی‌هایی چون عوامل انتقال به زنجیر، پایدارکننده‌ها، روان‌کننده‌ها و نیز حلالهاست، اما معمولاً به دلایل زیر از پروکسیدها برای انجام واکنش جرمی استفاده نمی‌شود که عبارتند از:

- ۱- برهم کنش نامطلوب پروکسیدها و مرکابتانها در حین واکنش [۱۰].
 - ۲- افزایش شدید گرانروی آمیزه در انجام پلیمرشدن با استفاده از پروکسیدها [۱۱].
 - ۳- کاهش سرعت پلیمرشدن به علت وجود اسیدهای تولید شده از تجزیه گرمایی پروکسیدها [۱۳، ۱۲].
- با این حال برخلاف پروکسیدهای معمولی از پروکسیدهای دو عاملی در تولید جرمی گونه‌های مختلف پلی‌استیرن استفاده می‌شود که واحد تولید پلی‌استیرن مجتمع پتروشیمی عرستان نمونه‌ای از آنهاست [۱۴].

فرایند صنعتی تولید جرمی پلی‌استیرنهای مقاوم را می‌توان در چهار بخش اصلی زیر خلاصه کرد که عبارتند از:

- ۱- انحلال: در این بخش لاستیک خرد شده و پس از آغشته شدن به

دارد. جدای از نوع لاستیک [۱۶]، دور همزن و نوع آن از جمله عواملی بشمار می‌روند که تاثیر فراوانی در شکل‌شناسی پلیمر خواهند داشت. پدیده معکوس شدن فازها به لحاظ ظاهری با تغییر رنگ مخلوط واکنش از حالت شفاف به سفید رنگ و به لحاظ مکانیکی با تغییرات گرانروی و عبور آن از یکت ماکسیمم و مینیمم همراه است [۱۵-۲۴].

۳- پلیمرشدن: در این بخش برخلاف حالت قبل، واکنش درون راکتورهای ستونی انجام می‌گیرد و عمده هدف آن افزایش درجه تبدیل با کنترل دقیق دمای نوده مخلوط واکنش و گرانروی زیاد آن است.

۴- تخلیص: در این بخش با افزایش دما بیشتر از ۲۰۰°C و اعمال خلاءهای شدید، همراه با افزایش سطح مداب پلیمر [۷] حلال و مونومر باقیمانده در آن جدا می‌شوند. اشاره می‌شود که عمده واکنشهای پیوندزنی و شبکه‌ای شدن در این بخش صورت می‌گیرد [۹].

جدول ۱ برنامه دمایی رایج در ساخت جرمی پلی‌استیرتهای مقاوم را نشان می‌دهد [۵-۲].

ب- آزمایشگاهی

از آنجا که در این طرح سعی بر این بوده است که فرایند جایگزینی پلی‌بوتادیان بر سبب به جای انواع کم سبب بتدریج انجام شود تا روند تغییرات پدید آمده با دقت پیشنهادی قابل پیگیری باشد از ۶ آمیزه که حاوی ۵ درصد محلول بوتادیان در استیرن بوده و سببهای بر سبب

جدول ۱ - برنامه رایج دمایی تولید جرمی- گرمایی پلی‌استیرن مقاوم.

انحلال	زمان (min)	دما (C)
پیش پلیمرشدن	۸-۱۲	محیط
پلیمرشدن	۳-۵	۱۰۰-۱۳۰
پلیمرشدن	۵-۷	۱۳۰-۱۵۰
تخلیص	۲-۳	۱۵۰-۱۸۰
	----	۲۳۰

مایعی صابونی، برای جلوگیری از چسبندگی محده ذرات به هم، در مخزن انحلال به همراه دیگر افزودنیها در استیرن حل می‌شود و سرانجام با عبور از صافیها زل‌گیری می‌شود.

۲- پیش پلیمرشدن: پیش پلیمرشدن مرحله آغاز واکنش است که در آن بتدریج محلول از فاز استیرن - پلی‌بوتادیان به دو فاز ناسازگار استیرن-پلی‌استیرن و استیرن-پلی‌بوتادیان تبدیل می‌شود. افزایش درجه تبدیل موجب می‌شود که فاز استیرن-پلی‌استیرن بتدریج از حالت ذرات پراکنده خارج شده و پس از تشکیل شبکه‌های بهم پیوسته و درهم نفوذ کرده با فاز دوم، به فاز غالب و پیوسته سبب تبدیل شود و فاز استیرن-پلی‌بوتادیان را در خود پراکنده کند که از آن با عنوان پدیده معکوس فازها (Phase Inversion) نامبرده می‌شود [۱۵-۹].

در واقع شکل‌شناسی پلیمر در این بخش از واکنش تثبیت می‌شود که نقش سزایی در خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر نهایی

جدول ۲- آنالیز آمیزه‌هایی با درصدهای مختلف از پلی‌بوتادیان بر سبب و کم سبب.

کد آمیزه	H _{۱۰۰} /L _۰	H _{۸۰} /L _{۲۰}	H _{۶۰} /L _{۴۰}	H _{۴۰} /L _{۶۰}	H _{۲۰} /L _{۸۰}	H _۰ /L _{۱۰۰}
پلی‌بوتادیان						
بر سبب (درصد)	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۰
کم سبب (درصد)	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
گرانروی محلولی (cp)	۱۰۰	۱۲/۵	۱۴۰	۱۴۰	۱۵۵	۲۱۰
جرم مولکولی (M _w (۱۰ ^۳))	۴۴۷	۴۱۳*	۳۴۸*	۲۸۴*	۲۱۹*	۱۵۵
(M _n (۱۰ ^۳))	۱۱۴	۹۶	۷۷	۵۹	۴۰	۲۲
PDI	۴/۱۸	۴/۳۰	۴/۵۲	۴/۸۱	۵/۴۷	۷/۰۴
زیر ساختار						
درصد ا۱- سبب	۹۷	۸۵/۵*	۷۳/۱*	۶۰/۴*	۴۷/۷*	۳۵
درصد از ۲- وینیل	***	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵

* با استفاده از قانون مخلوطها تخمین زده شده است.

** مقدار واقعی درصد از ۲- وینیل برای نمونه تولیدی بزرگساز مقدار ۱/۲-۵ درصد است. ولی برای سهولت محاسبات این مقدار ۰ درصد در نظر گرفته شده است.

جدول ۳- فرمولبندی آمیزه‌های مورد استفاده.

کد آمیزه	استیرن (g)	پلی‌بوتادیان (g)		انیل بنزن (g)	ضد اکسید (g)	روی استنارات (g)
		کم سیس	برسیس			
H100/L0	۴۷۵	۰	۲۵	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
H80/L20	۴۷۵	۵	۲۰	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
H60/L40	۴۷۵	۱۰	۱۵	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
H40/L60	۴۷۵	۱۵	۱۰	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
H20/L80	۴۷۵	۲۰	۵	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
H0/L100	۴۷۵	۲۵	۰	۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵

Archive of SID

بالایی آن که خارج از حمام است نقش میرد را ایفا کرده و از تخریب بخارات مونومر (استیرن) و حلال (انیل بنزن) جلوگیری کند.

پس از تکمیل فرایند پیش پلیمر شدن، راکتور از حمام خارج شده و درون ظرف دارای آب صفر درجه قرار می‌گیرد تا دمای آن به دمای محیط برسد. آن گاه از راه بشر روانه قالبهای شیشه‌ای (با ابعاد داخلی ۲۹×۱×۴ و خارجی ۳۰×۱۲×۱۲ میلی‌متر) که با کاغذ آلومینیمی (با ضخامت ۵۰ میکرون) پوشیده شده است می‌گردد و پس از بسته شدن با گیره‌های اهرمی شکل درون آون خلا قرار می‌گیرد. فشار آون تا قبل از برداشت نمونه آخر همان فشار محیط است و تنها در ساعت آخر واکنش با اعمال خلا، پایین آورده می‌شود. جزئیات برنامه دمایی واکنش در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴- برنامه دمایی واکنش.

دور همزن (rpm)	دما (°C)	زمان (h)	شرح
۵۰۰	محیط	طول شب	احلال (در بشر)
۱۷۰-۱۷۴	۱۱۰	۱	پیش پلیمر شدن
۱۶۹-۱۷۰	۱۲۰	۱	(در راکتور شیشه‌ای)
۱۶۰-۱۶۵	۱۳۰	۱	
--	۱۳۲	۲	پلیمر شدن
--	۱۳۷	۲	(در قالب شیشه‌ای)
--	۱۴۳	۲	
--	۱۴۹	۳	
--	۱۶۴	۱	
--	۱۷۴	۱	
--	۱۷۹	۱	
--	۲۰۷	۱	تحلیس (خلا، ۲۰۰ mmHg)

و کم سیس آنها بتدریج با هم عوض شده‌اند استفاده شد (جدول ۲). جدای از گرانروی محلولی که برای همه آمیزه‌ها در دمای محیط و توسط گرانروی سنج بروکفیلد انجام گرفت آزمون جرم مولکولی (GPC) تنها برای آمیزه‌های (H100) و (L100) انجام شد و مقادیر آنها برای سایر آمیزه‌ها با استفاده از قانون مخلوطها تخمین زده شد. همچنین، بجز آمیزه‌های یاد شده که ریزساختار (درصد های وینیل، سیس و ترانس) زنجیرهای پلی‌بوتادیان آنها توسط مجتمع‌های پتروشیمی تولید کننده اعلام گردیده، مقادیر مربوط به سایر آمیزه‌ها با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده است.

فرمولبندی آمیزه‌های یاد شده که از آنها برای انجام واکنش استفاده شده، در جدول ۳ آمده است. پلیمر شدن به روش جرمی-گرمایی و در دو مرحله و با احتساب انحلال در سه مرحله انجام گرفته است.

در مرحله اول پلی‌بوتادیان خرد شده به همراه دیگر افزودنیها در استیرن حل می‌شود. فرایند انحلال درون بشری که روی آن با کاغذ آلومینیمی پوشیده شده است و با استفاده از همزن مغناطیسی انجام می‌شود. سرانجام محلول حاصل پس از صاف شدن و عبور از صافی با مش ۴۰ راهی راکتور پیش پلیمر شدن می‌گردد.

پیش پلیمر شدن در راکتور شیشه‌ای ۱ لیتری انجام می‌شود که درون حمام روغن (polymix) قرار گرفته است. انتقال محلول به راکتور از راه قیف شیشه‌ای انجام می‌شود و همزمان با آن حمام شروع بکار می‌کند. بدین ترتیب، نیمه پایینی راکتور که درون حمام قرار گرفته است با استفاده از مایع آمیزه پر شده و نیمه بالایی آن نیز با استفاده از گاز نیتروژن غازی از اکسیژن می‌گردد. راکتور دارای همزنی لنگری شکل است که به کمک موتوری از نوع polymix و با دور اسمی ۲۴۰ rpm چرخانده می‌شود. روند تغییرات دور همزن در حین واکنش توسط دورسنج رقمی ثبت می‌شود. همچنین راکتور دارای دماسنجی جیوه‌ای است که زمان واکنش پس از رسیدن دما به ۱۰۰°C محاسبه می‌شود. نحوه جایگذاری راکتور درون حمام روغن موجب می‌شود که نیمه

جدول 5- در دو قسمت: برنامه دمایی، دور همزن و درجه تبدیل آمیزه‌های H100/L100

H40/L60				H20/LA0				H0/LA00				کد آمیزه‌ها
درجه	دور	دما	زمان	درجه	دور	دما	زمان	درجه	دور	دما	زمان	شرایط واکنش
(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	
-	171	100	0:0	-	172	100	0:10	-	177	100	0:0	پیش بلور شدن
-	170	100	0:30	-	170	100	0:30	-	179	100	0:30	
1	174	100	1:0	-	174	110	1:0	-	174	110	1:0	
-	170	110	1:30	-	174	114	1:30	-	170	114	1:30	
3	179	117	2:0	4	170	120	2:0	3	171	121	2:0	
-	179	124	2:30	-	179	128	2:30	-	172	131	2:30	
18	174	129	3:0	19	176	131	3:0	19	176	129	3:0	
42	-	132	5:0	41	-	132	5:0	41	-	131	5:0	
76	-	139	7:0	65	-	138	7:0	54	-	138	7:0	
59	-	142	8:0	61	-	142	8:45	64	-	142	9:0	
72	-	142	9:0	76	-	148	10:15	78	-	148	10:0	
79	-	148	10:0	81	-	149	11:15	75	-	149	11:0	
83	-	149	11:0	85	-	149	12:0	87	-	149	12:0	
80	-	149	12:0	91	-	164	13:0	85	-	164	13:0	
85	-	164	13:0	89	-	177	14:10	86	-	174	14:10	
73	-	173	14:0	89	-	179	15:0	87	-	179	15:0	
91	-	179	15:0									
-	-	207	16:0	-	-	207	16:0	-	-	207	16:0	تحلیف در 200 mmHg

H100/L0				HA0/L20				H60/L40				کد آمیزه‌ها
درجه	دور	دما	زمان	درجه	دور	دما	زمان	درجه	دور	دما	زمان	شرایط واکنش
(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	(تبدیل (%))	(rpm)	(°C)	(h:min)	
-	177	100	0:0	-	170	100	0:0	-	171	100	0:0	پیش بلور شدن
-	-	100	0:30	-	172	100	0:30	-	171	100	0:30	
3	177	100	1:0	-	170	100	1:0	-	-	100	1:0	
-	178	114	1:30	-	172	114	1:30	-	172	110	1:30	
11	178	122	2:0	6	170	121	2:0	8	174	124	2:0	
-	170	128	2:30	-	178	127	2:30	-	175	127	2:30	
28	154	130	3:0	23	160	130	3:0	25	156	128	3:0	
51	-	129	5:0	48	-	132	5:0	51	-	133	5:0	بلور شدن
62	-	136	6:15	58	-	137	6:0	70	-	138	7:0	
57	-	137	7:0	62	-	137	7:0	65	-	142	8:10	
75	-	142	9:0	79	-	143	9:0	80	-	142	9:30	
84	-	148	10:0	86	-	149	10:15	84	-	149	10:0	
91	-	149	11:0	88	-	149	11:30	88	-	149	11:0	
92	-	149	12:0	84	-	149	12:0	88	-	149	12:0	
93	-	164	13:0	89	-	161	13:0	89	-	163	13:0	
90	-	174	14:0	92	-	173	14:0	91	-	174	14:0	
98	-	179	15:0	94	-	179	15:0	96	-	179	15:0	
-	-	207	16:0	-	-	207	16:0	-	-	207	16:0	تحلیف در 200 mmHg

شناسایی آمیزه‌ها

شناسایی آمیزه‌های یاد شده با استفاده از آزمونهای زیر انجام گرفت که عبارتند از:

۱- درجه تبدیل: برای تعیین درجه تبدیل، نمونه‌های برداشته شده از راکتور شیشه‌ای مستقیماً در ۱۰۰ برابر جرم خود در متانول رسوبگیری می‌شوند و نمونه‌های برگرفته از قالبهای شیشه‌ای پس از انحلال در تولوئن در ۱۰ برابر حجم محلول در متانول ته‌نشین می‌گردند. بدین ترتیب، در طول شب، مونومر و حلال باقیمانده در آنها آزاد می‌شود و پلیمر در انتهای بشر باقی می‌ماند. درجه تبدیل پس از خشک شدن رسوب پلیمری مطابق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$(۱) \quad ۱۰۰ \times \frac{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان نمونه} - \text{جرم رسوب پلیمری}}{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان نمونه} - \text{جرم نمونه}} \times (۱۰۰ / ۱۰۵) = \text{درجه تبدیل}$$

۲- درصد ژل: ژل که به معنای جز نامحلول پلی‌استیرین مقاوم است دارای آن بخش از نمونه است که حاوی زنجیرهای هوموپلی‌استیرین نیست و نشان دهنده میزان پیوند خوردن استیرین بر روی پلی‌بوتادی‌ان است. برای تعیین آن ۱ گرم نمونه با ۲۵-۳۰ cc حلالهای استون-متیل اتیل کتون (۵۰:۵۰) مخلوط و در طول شب بهم زده می‌شود و آن گاه اجزای مخلوط فوق با سانتریفوژ (با دور ۴۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ min) جدا می‌گردد. مایع رویی که دارای هوموپلی‌استیرین است با سرنگ جدا می‌شود و عملیات روی بخش باقیمانده تا ۴ مرتبه تکرار می‌گردد. بطوری که ترتیب مایع رویی به متانول باعث کدوری آن نشود. سرانجام جزء باقیمانده خشک شده و درصد ژل مطابق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$(۲) \quad ۱۰۰ \times \frac{\text{جرم جزء نامحلول}}{\text{جرم نمونه}} = \text{درصد ژل}$$

لازم به ذکر است که روش بالا ترکیبی از روشهای یاد شده در مراجع [۳۸-۳۱، ۳۰، ۱۹، ۱۵، ۵، ۶] است.

با مشخص شدن کسر جرمی جزء نامحلول می‌توان کسر پلی‌استیرینهای را که بر روی پلی‌بوتادی‌ان نشست کرده‌اند (بازدهی پیوند خوردگی) و نیز نسبت پیوند خوردگی پلی‌استیرین به پلی‌بوتادی‌ان اولیه (شاخص پیوند خوردگی) را با استفاده از فرمولهای زیر محاسبه کرد:

$$(۳) \quad ۱۰۰ \times \frac{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان} - \text{جرم ژل}}{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان} - \text{جرم نمونه}} = \text{بازدهی پیوند خوردگی}$$

$$(۴) \quad ۱۰۰ \times \frac{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان} - \text{جرم ژل}}{\text{جرم پلی‌بوتادی‌ان}} = \text{شاخص پیوند خوردگی}$$

۳- شاخص تورم: شاخص تورم که در واقع مقدار تورم جزء نامحلول (ژل) نمونه در حلال تولوئن است، نشان دهنده میزان پیوندهای عرضی ایجاد شده میان زنجیرهای پلی‌بوتادی‌ان است. برای تعیین آن ژل بدست آمده از مرحله قبل به مدت یک شبانه‌روز در تولوئن متورم شده و محلول فوق از روی صافی نامش ۴۰ عبور داده می‌شود. بدین ترتیب، فاز مایع رد شده و ژلهای متورم بر روی آن باقی می‌ماند. شاخص تورم بنا بر فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$(۵) \quad ۱۰۰ \times \frac{\text{جرم ژل خشک} - \text{جرم ژل متورم}}{\text{جرم ژل خشک}} = \text{شاخص تورم}$$

۴- جرم مولکولی: پس از جداسازی کامل ژل نمونه‌ها، فاز مایع رویی که شامل محلول هوموپلی‌استیرین در مخلوط حلالهاست در حجم برابر از متانول رسوبگیری و جرم مولکولی رسوب حاصل پس از خشک شدن با استفاده از دستگاه GPC معین می‌شود.

نتایج و بحث

سینتیک واکنش

داده‌های مربوط به درجه تبدیل واکنش در طول پلیمر شدن و نیز دور همزن در بخش پیش پلیمر شدن به همراه برنامه دمایی هر یک از آمیزه‌ها در جدول ۵ آمده است.

برای بررسی روند تغییرات درجه تبدیل با زمان واکنش از مدل سهمی (چند جمله‌ای درجه دو) استفاده شد که در میان مدل‌های چندجمله‌ای با درجات ۲ تا ۶ و نیز نمایی و لگاریتمی و مانند آنها بهترین و در عین حال قابل قبولترین توافق را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. شکل ۱ منحنی درجه تبدیل-زمان آمیزه‌های ۱.۱۰۰ تا ۱۱.۱۰۰ را نشان می‌دهد.

از شکل ۱ پیداست که برنامه دمایی مذکور باعث شده است تا علی‌رغم آنکه واکنش در ابتدای آن، زیر ۱۰ درصد تبدیل، سرعت گرفته است در میانه راه سرعت آن به آرامی افزایش یابد و در انتها، بیش از ۸۰ درصد تبدیل، تقریباً ثابت شود. به عبارت دیگر، رشد سریع درجه تبدیل که معمولاً در پلیمر شدنهای با دمای ثابت و در درجات میانی تبدیل ظاهر می‌شود و به اثر ژل معروف است در منحنی‌های فوق دیده نمی‌شود. چنانکه می‌توان پیش‌بینی کرد برنامه دمایی مذکور باعث ایجاد نوعی تعادل میان واکنش پایان و پلیمر شدن می‌گردد و از کندی حرکت زنجیرهای رادیکالی تا حدودی جلوگیری می‌کند، به گونه‌ای که عدم افزایش شدید گرماژوی و نیز گرمادهی زیاد مخلوط واکنش را به همراه دارد. این امر برای تولیدکنندگان صنعتی از اهمیت زیادی

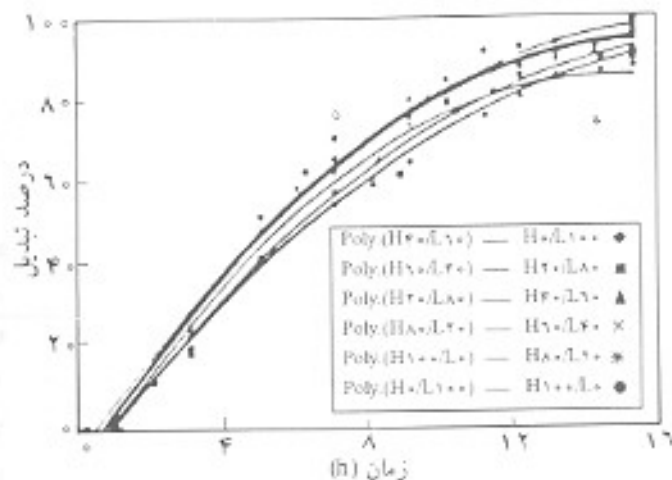
با زمان کاهش می یابد و این امر باعث می شود تا سرعت واکنش در طول پلیمر شدن به صورت خطی کم شود که شب منفی حاکی از آن است.

درصد ژل

نگاهی به مقالات و اختراعات ثبت شده نشان می دهد که درصد ژل و به همراه آن شاخص تورم از جمله مهمترین پارامترهایی هستند که پژوهشگران در پیش بینی خواص فیزیکی-مکانیکی پلی اورتانهای مقاوم از آنها استفاده می کنند [۲۹-۲۵].

بر این اساس و از آنجا که واکنشهای یونددزنی و شبکه ای شدن در درجات بالای تبدیل رخ می دهد، محاسبه درصد ژل از نیمه دوم واکنش و روی نمونه هایی که درصد تبدیل آنها بالای ۷۵ درصد است انجام گرفت. از آنجا که این امر با عبور از دمای 150°C حاصل می شود، نمونه هایی که یک ساعت در 150°C (۱۰ ساعت واکنش)، سه ساعت در 150°C (۱۲ ساعت واکنش)، یک ساعت در 180°C (۱۵ ساعت واکنش) مانده اند و سرانجام قطعه نهایی که یک ساعت در 270°C و همراه با اعمال خلاء بوده است (۱۶ ساعت واکنش) برای شناسایی انتخاب شدند که نتایج آن در جدول ۷ و روند تغییرات آن در شکل ۲ آمده است.

مشاهده می شود که درصد ژل به آرامی و با گذشت زمان افزایش می یابد و در انتهای واکنش که دما بالای 200°C بوده و پلیمر شدن در خلاء است به یکباره زیاد می شود که تا حدودی مشابه نتایج استونز و پنگ است [۳۰،۳۱] در این میان تنها آمیزه $\text{H}60/\text{L}40$ متفاوت است، به گونه ای که با وجود درصد ژل زیاد نمونه ها، آهنگ تغییرات آن آرام است و حتی در انتهای واکنش نیز شتاب نمی گیرد. رفتار نامتعارف این آمیزه نمی تواند ناشی از خطای اندازه گیری باشد، زیرا فقط یکی از داده ها خارج از محدوده است. همین امر موجب می شود، هنگامی که درصد ژل در مقاطع زمانی مختلف رسم می شود (شکل ۳) در ساعات ۱۰ و ۱۲ و ۱۵ منحنی دارای یک ماکسیمم و در ۱۶ ساعت واکنش دارای یک مینیمم شود. اما، در مجموع مشاهده می شود



شکل ۱- منحنی درجه تبدیل- زمان آمیزه های L100 تا H100.

برخوردار است.

همان گونه که گفته شد برای بررسی رئولوژیکی مخلوط واکنش، تغییرات دور همزن در بخش پیش پلیمر شدن با دورسج ثبت شده است. اما، از آنجا که انجام پلیمر شدن (افزایش گرانیوی) همراه با افزایش دما (کاهش گرانیوی) انجام می شود، تغییرات دور نمی تواند نشان دهنده منحنی معکوس شدن فازها باشد. با این حال، تغییرات آن سیر نزولی داشته که حاکی از غلبه اثر درجه پلیمر شدن بر دمای واکنش است. گذر شدن فازها از میانه راه و در محدوده دمایی $112-115^{\circ}\text{C}$ آغاز می گردد و تا رسیدن دمای 130°C مخلوط واکنش کاملاً سفید می شود. سرعت پلیمر شدن در هر یک از آمیزه ها، که در واقع مشتق معادلات درجه تبدیل- زمان است، به همراه ضرایب همبستگی (دقت) آنها، که حاکی از خطای میان داده های تجربی و مدل سازی است، در جدول ۶ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود خطای منحنی های مدل در محدوده ۱ تا ۵ درصد است که نشان دهنده تطابق نسبتاً مناسب مدل سهمی با داده های تجربی است. از آنجا که کلیه منحنی های مدل شده سهمی هایی محدب اند روند تغییرات درجه تبدیل

جدول ۶- معادلات مدل شده سرعت آمیزه ها به همراه ضرایب همبستگی (دقت) آنها.

کد آمیزه	معادله سرعت واکنش	ضریب همبستگی	سرعت اولیه	سرعت نهایی*
H100	$-0.92901.14/111$	0.9882	$14/111$	$2/0.34$
H80/L20	$-1/0071.15/538$	0.9928	$15/538$	$1/230.2$
H60/L40	$-1/15721.15/117$	0.9886	$15/117$	$1/4748$
H40/L60	$-1/15721.15/511$	0.9502	$15/511$	$-1/4774$
H20/L80	$-1/84591.13/465$	0.9857	$13/465$	$2/4722$
L100	$-1/98971.12/925$	0.991	$12/925$	$2/5547$

* سرعت نهایی در سیزدهمین ساعت محاسبه شده است.

جدول ۷- درصد ژل آمیزه‌های مختلف در مقاطع زمانی واکنش.

کد آمیزه						پارامترهای سنتزی	زمان و دمای نمونه برداری
H ₀ /L ₁₀₀	H ₂ /L ₈₀	H ₄ /L ₆₀	H ₆ /L ₄₀	H ₈ /L ₂₀	H ₁₀₀ /L ₀		
۶/۹	۸/۰	۹/۷	۷/۱	۸/۰	۸/۷	درصد ژل	پس از ۱۰ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۸۴	۷۶	۷۸	۸۳	۸۳	۸۳	درجه تبدیل بر پایه مدل سهمی (%)	
۲/۸	۴/۳	۶/۸	۲/۷	۴/۰	۵/۲	بازدهی پیوند خوردگی (%)	
		۱۰۰	۴۰	۶۰	۸۰	شاخص پیوند خوردگی (%)	
۸/۸	۸/۷	۹/۸	۷/۱	۹/۶	۹/۸	درصد ژل	پس از ۱۲ ساعت واکنش و سه ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۹۱	۸۴	۸۳	۹۰	۸۹	۹۱	درجه تبدیل بر پایه مدل سهمی (%)	
۳/۷	۵/۱	۶/۵	۲/۵	۶/۰	۶/۰	بازدهی پیوند خوردگی (%)	
	۸۰	۱۰۰	۴۰	۱۰۰	۱۰۰	شاخص پیوند خوردگی (%)	
۸/۹	۹/۷	۱۰/۸	۱۱/۰	۱۰/۶	۱۱/۰	درصد ژل	پس از ۱۵ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۸۰ °C
۸۸	۹۰	۸۴	۹۲	۹۱	۹۵	درجه تبدیل بر پایه مدل سهمی (%)	
۵/۰	۶/۰	۷/۹	۷/۲	۷/۰	۷/۰	بازدهی پیوند خوردگی (%)	
۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	شاخص پیوند خوردگی (%)	
۱۳/۳	۱۳/۵	۱۱/۰	۱۲/۱	۱۳/۷	۱۵/۰	درصد ژل	پس از ۱۶ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۲۰۷ °C (مدت اعمال ۲۰۰ میلی‌سکند)
						درجه تبدیل بر پایه مدل سهمی (%)	
						بازدهی پیوند خوردگی (%)	
						شاخص پیوند خوردگی (%)	

Archive of SID

استفاده از پلی‌بوتادی‌ان‌های پرمیس توصیه می‌شود از انواع با جرم مولکولی زیاد استفاده شود تا ضعف ناشی از نبود یا درصد ناچیز گروه‌های ۱ و ۲- وینیل در آمیزه برطرف شود و واکنش‌های پیوندزنی با شدت بیشتری انجام گیرد [۱۱].

چنانچه به مشخصات لاستیک‌های مورد استفاده در هر یک

که ناقل از پایان واکنش یعنی در زمانهای ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت با تغییر آمیزه از ۱۰۰ تا ۱۱۰۰ درصد ژل از ۱۳/۳ به ۱۱ سقوط کرده و سپس تا ۱۵ درصد که بیشترین مقدار آن است بالا می‌رود. برای تفسیر منحنی باید به پارامترهایی که پیوند خوردن زنجیرهای پلی‌استیرن روی پلی‌بوتادی‌ان را کنترل می‌کند اشاره کرد که عبارتند از:

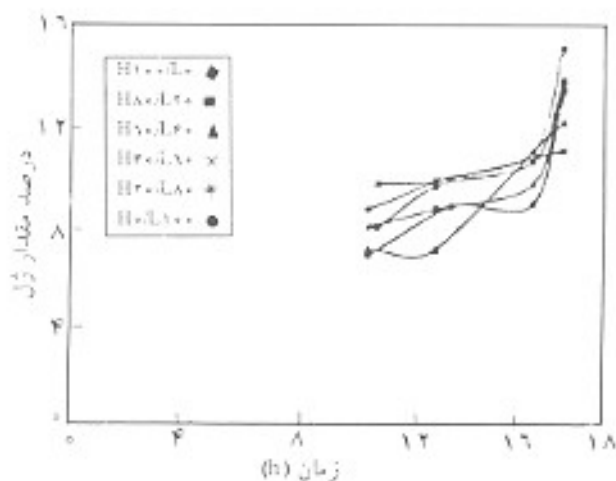
درصد ۱ و ۲- وینیل موجود در زنجیرهای پلی‌بوتادی‌ان

نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که گروه‌های آویزان و رها ۱ و ۲- وینیل نقش بیشتری را در واکنش‌های پیوندزنی دارند و همان گونه که استین [۳۲] نشان داده است می‌تواند موجب افزایش درصد ژل در پلیمر شوند.

نگاهی به اختراعات ثبت شده، موجود در این زمینه نشان می‌دهد که عمده لاستیک‌هایی که برای تولید پلی‌استیرن‌های مقاوم تهیه می‌شوند از درصد وینیل زیادی برخوردارند، بطوری که مقدار آن در انواع کم سپس در محدوده ۳۵-۱۵ درصد در انواع پرمیس ۱۵-۱۰ درصد است [۵-۲].

جرم مولکولی پلی‌بوتادی‌ان

افزایش جرم مولکولی لاستیک احتمال پلیمر شدن استیرن روی زنجیرهای پلی‌بوتادی‌ان را افزایش می‌دهد [۳۳]، بطوری که در هنگام



شکل ۲- روند تغییرات درصد ژل در طول زمان واکنش برای آمیزه‌های مختلف.

به عبارت دیگر، تنها بطور متوسط ۷ درصد از پلی استیرنهای شکل گرفته روی لاستیک نشت می‌کند (پلی استیرن پیوند خورده) و بقیه آنها آزاد و هموپلی استیرن است که این مقدار بطور متوسط ۱/۱ برابر جرم پلی بوتادیان موجود در آمیزه است (شاخص پیوند خوردگی) و پلی بوتادیانها با گذشت ۱۵ ساعت از زمان واکنش و رسیدن دما به 180°C تنها توانسته‌اند با اندکی بیش از جرم خود پیوند بخورند.

Archive of SID

شاخص تورم

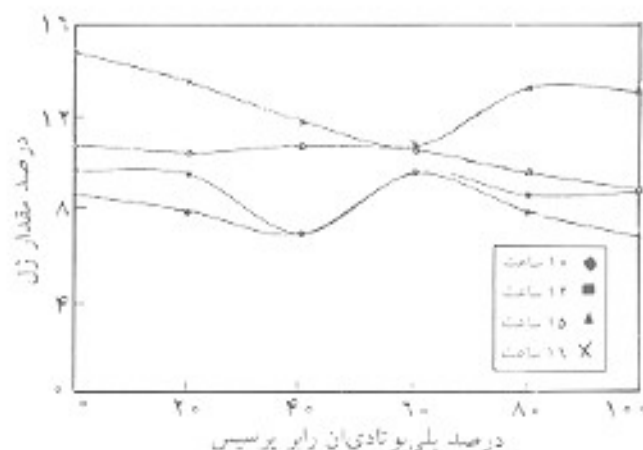
شاخص تورم، که در واقع درصد حلال جذب شده به وسیله ژلهای مورد اشاره را نشان می‌دهد، رابطه‌ای معکوس با شبکه‌ای شدن زنجیرهای لاستیک دارد، بطوری که کاهش آن حاکی از افزایش پیوندهای عرضی میان زنجیرهای پلی بوتادیان است. جدول ۸ مقادیر و شکل ۴ روند تغییرات شاخص تورم در طول زمان واکنش را برای همه آمیزه‌ها نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روند کلی تغییرات بدین شکل است که مقدار آن تا ۱۵ ساعت واکنش با شیب تندی کاهش می‌یابد و پس از آن دوباره افزایش پیدا می‌کند. کاهش شاخص تورم در پنج ساعت اول ناشی از افزایش واکنشهای شبکه‌ای شدن در ساعات پایانی واکنش است که با پلیمر شدن استیرن موجود در سیستم همزمان با واکنشهای پیوند خوردن، احتمال آن افزایش می‌یابد. همان‌گونه که نمودار درصد ژل (شکل ۲) نیز نشان می‌دهد، افزایش دمای واکنش بیش از 200°C و اعمال خلاء تاثیر بسزایی در رشد واکنشهای پیوندزنی دارد. افزایش دوباره شاخص تورم در این شرایط می‌تواند ناشی از این امر باشد که گرچه شبکه‌ای شدن زنجیرهای پلی بوتادیان همچنان ادامه دارد، اما شدت تشکیل کوپلیمرهای پیوندی استیرن بیش از آن است، بطوری که در مجموع باعث افت چگالی پیوندهای عرضی زنجیرهای پلی بوتادیان و در نتیجه تورم زیاد آن می‌شود.

البته، رفتار آمیزه‌های $1160/1.40$ و $1180/1.20$ تا حدودی متفاوت است، به گونه‌ای که در آمیزه اول شاخص تورم در ۵ ساعت نخست به آرامی رشد می‌کند و در آخر به یکباره اوج می‌گیرد و در آمیزه دوم شاخص تورم در تمامی زمان واکنش سیر نزولی دارد که در انتها بر شدت آن افزوده می‌شود.

جرم مولکولی

از آنجا که زنجیرهای پلی استیرن از انعطاف زیاد برخوردار نیستند پیش‌بینی می‌شود که جرم مولکولی هموپلی استیرنهایی که محیط پیوسته پلیمر را تشکیل می‌دهند، نقش چندانی در مقاومت در برابر ضربه نداشته باشند، اما نمی‌توان از تاثیر آنها بر سفتی، سختی (مدول) و مقاومت گرمایی (دمای HDT) قطعه نهایی صرف نظر کرد.



شکل ۲- روند تغییرات درصد ژل با نوع پلی بوتادیان در مقاطع زمانی مختلف واکنش.

از آمیزه‌های فوق توجه شود (جدول ۲) مشاهده می‌شود که همزمان با افزایش درصد ۱۰۲- و وینیل، که با تغییر آمیزه از 11100 به 11000 حاصل می‌شود، جرم مولکولی آنها کاهش می‌یابد. از این رو و با توجه به آنچه گفته شد می‌توان چنین توجیه کرد که وجود پلی بوتادیانهای پر سیس در آمیزه موجب افت درصد ۱۰۲- وینیل لاستیک شده و در نتیجه موجب کاهش پلیمر شدن استیرن روی آنها می‌شود که کاهش درصد ژل را به همراه خواهد داشت. این روند تا درصد وینیل $7/5$ (آمیزه $1160/1.40$) ادامه داشته و پس از آن افزایش جرم مولکولی که بین 348000 تا 447000 تغییر می‌کند موجب می‌شود پیوندزنی شدت گیرد و درصد ژل افزایش یابد.

به عبارت بهتر، کمترین میزان پیوند خوردگی هنگامی خواهد بود که پلی بوتادیانهای پر سیس و کم سیس با درصدهای نزدیک بهم و برابر (آمیزه‌های $1160/1.40$ و $1140/1.60$) در آمیزه موجود باشد. با توجه به آنکه بسیاری از پژوهشگران افزایش درصد ژل را زمینه‌ای برای بهبود خواص مکانیکی قطعه می‌دانند ($29.31-17.25-15$)، انتظار می‌رود که در درصدهای برابر، خواص مکانیکی قطعه به کمترین حد خود برسد. حال آنکه جایگزینی مستقیم پلی بوتادیانهای پر سیس به جای انواع کم سیس چنین پیامدی را نخواهد داشت.

البته، درصد ژل تنها پارامتری نیست که فرایند پیوندزنی را تشریح می‌کند، بلکه می‌توان از پارامترهایی چون بازدهی پیوند خوردگی و شاخص پیوند خوردگی نیز نام برد که تعریف آنها در روابط ۳ و ۴ آمده است. درصد تبدیل نمونه نهایی را نمی‌توان محاسبه کرد با این حال، مقایسه چشمی نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد که روند تغییرات چه در طول پلیمر شدن و چه با تغییر نوع پلی بوتادیان، مشابه درصد ژل است. نکته جالب توجه آنکه تا قبل از افزایش دمای مذاب بالای 200°C و اعمال خلاء، بازدهی پیوند خوردگی بین ۵-۸ درصد است.

جدول ۸- شاخص تورم آمیزه‌های مختلف در مقاطع زمانی واکنش-

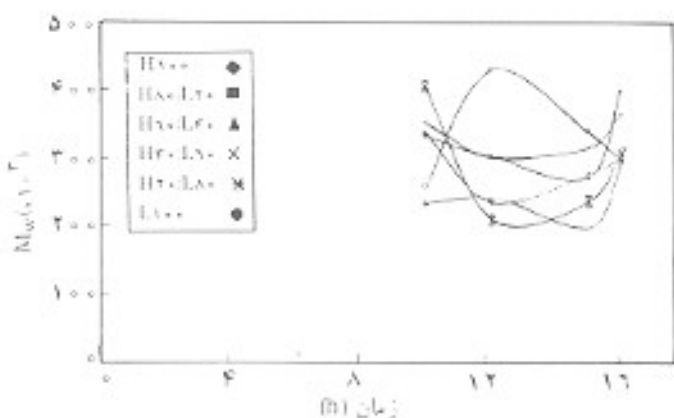
کد آمیزه						زمان و دمای سونوبرداری
H _۰ /L _۰ ۰۰	H _{۲۰} /L _۰ ۰۰	H _{۴۰} /L _۰ ۰۰	H _{۶۰} /L _۰ ۰۰	H _{۸۰} /L _۰ ۰۰	H _{۱۰۰} /L _۰ ۰۰	
۱۵/۷	۳۰/۲۵	۱۳/۶	۳۰/۹	۱۳/۷۵	۱۵/۰	پس از ۱۰ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۲۰/۳	۲۴/۰	۱۴/۵	۲۸/۹	۱۱/۸	۱۲/۲	پس از ۱۲ ساعت واکنش و سه ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۸/۹	۱۲/۹	۱۵/۲	۲۱/۶	۱۱/۴	۱۱/۶	پس از ۱۵ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۸۰ °C
۱۵/۵	۱۹/۴	۲۳/۰	۲۲/۹	۹/۰	۱۵/۷	پس از ۱۶ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۲۰۷ °C اخمیراد با اعمال خلا، (۲۰۰ mmHg)

Archive of SID

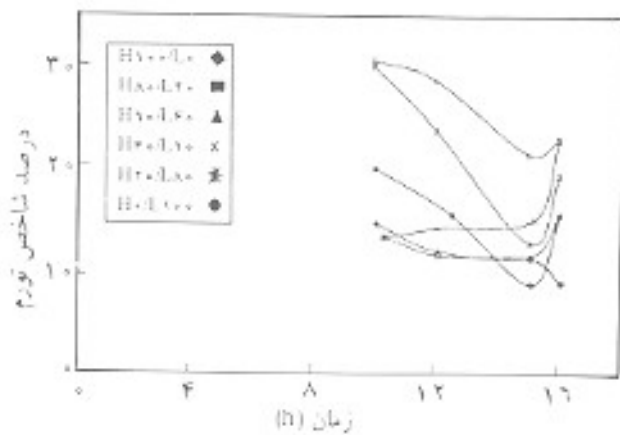
علی رغم آنکه روند تغییرات جرم مولکولی به لحاظ زمانی نیمه دوم واکنش را پوشش می‌دهد، اما محدوده تغییرات درجه تبدیل (۷۵ تا ۹۵ درصد) بخش پایانی واکنش را نشان می‌دهد. با این حال، می‌توان جرم مولکولی بالای هوموپلی‌استیرین در آغاز نمودار را نشانی از وقوع پدیده موسوم به اثر ژل دانست. این امر در منحنی‌های درجه تبدیل - زمان دیده نمی‌شود. این در حالی است که استونر و همکارانش روند تغییرات جرم مولکولی در محدوده درجه تبدیل مشابه بالا را که پلیمر شدن در آن یک دما انجام می‌شود، خطی، نزولی و با شیبی بسیار ملایم پیش‌بینی کرده‌اند و مدعی‌اند که مکانیسم پایان در طول واکنش از ترکیب مجدد زنجیرهای رادیکالی به انتقال رادیکال به کوچک مولکولهای دیگر تغییر می‌کند [۳۰]. اما، برخلاف نظر یاد شده، میرهوف معتقد است که مکانیسم غالب در واکنش پایان زنجیرهای رادیکالی و تشکیل هوموپلی‌استیرینها در دمای واکنش کمتر از ۱۳۰ °C

جدول ۹ و شکل ۵ به ترتیب مقادیر مربوط به جرم مولکولی و نیز روند تغییرات آن در طول پلیمر شدن آمیزه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این روند در کلیه آمیزه‌ها بجز آمیزه H_{۸۰}/L_۰۰۰ تقریباً یکسان است. به گونه‌ای که مسیر حرکت آن بافت نسبی جرم مولکولی در محدوده زمانی انجام واکنش در ۱۵۰ °C آغاز می‌شود و تا رسیدن به دمای ۱۸۰ °C تا حدودی تعدیل می‌یابد و سپس با افزایش دما بیش از ۲۰۰ °C و اعمال خلا سیر صعودی به خود می‌گیرد که البته در این میان رفتار آمیزه H_{۸۰}/L_۰۰۰ کاملاً به عکس دیگر آمیزه‌هاست، بطوری که در مدت زمان توقف دمای واکنش در ۱۵۰ °C جرم مولکولی به شدت افزایش می‌یابد و پس از آن تا انتهای واکنش سیر نزولی به خود می‌گیرد.



شکل ۵- روند تغییرات جرم مولکولی هوموپلی‌استیرین در طول زمان واکنش برای آمیزه‌های مختلف.



شکل ۴- روند تغییرات شاخص تورم در طول زمان واکنش برای آمیزه‌های مختلف.

جدول ۹- جرم مولکولی هم‌پولی‌استیرن آمیزه‌ها در مقاطع زمانی مختلف واکنش.

کد آمیزه												زمان و دمای نمونه‌برداری
H ₀ /L ₁₀₀		H ₂₀ /L ₈₀		H ₄₀ /L ₆₀		H ₆₀ /L ₄₀		H ₈₀ /L ₂₀		H ₁₀₀ /L ₀		
PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	PDI	M _w (^{۱۰۰۰۰})	
۲/۹	۳۳۶	۴/۰	۴۰۶	۲/۹	۳۵۳	۲/۹	۲۳۲	۲/۸	۲۵۷	۲/۶	۳۳۲	پس از ۱۰ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۲/۸	۲۵۲	۳/۹	۲۰۶	۳/۱	۳۰۰	۳/۰	۲۳۸	۲/۹	۴۳۱	۳/۳	۳۰۰	پس از ۱۲ ساعت واکنش و سه ساعت توقف در دمای ۱۵۰ °C
۳/۱	۲۷۲	۳/۴	۲۳۲	۳/۱	۳۱۲	۳/۹	۱۹۴	۳/۵	۴۳۷	۳/۵	۲۶۷	پس از ۱۵ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۱۸۰ °C
۳/۱	۲۹۷	۳/۰	۲۰۳	۳/۲	۳۱۲	۲/۹	۲۸۴	۲/۸	۲۹۳	۸/۶	۲۹۷	پس از ۱۶ ساعت واکنش و یک ساعت توقف در دمای ۲۰۷ °C (همراه با اعمال حلاه ۲۰۰ mmHg)

* تکرارپذیری

اجرای این پروژه همکاری داشتند سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Amos J. L.; "The development of impact polystyrene"; *Polym. Eng. Sci.*; **14**, 1-12, 1974.
2. Ibaragi T., Satake K.; Yamada T.; Hayakaw K.; "High impact polystyrene composition and thereof"; U.S. Patent; 4 183 877; 15, January 1980.
3. Teranaka O., Kakutani T., Tabata H., Terako T.; "Process for production high impact polystyrene"; U. S. Patent; 4 482 677; 13 November 1983.
4. Imai A.; Okamoto Y.; Saito M., "Process for production polystyrene", U. S. Patent; 4 639 494; 27 January, 1987.
5. Asakura; "Impact resistant polystyrene resin composition"; U. S. Patent; 5 981 677; 9 November, 1999.
6. Sardelis K., Michels H. J.; Allen G.; "Toughend polystyrene containing high-cis-1,4- polybutadiene rubber"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **28**, 3255-3268, 1983.
7. Edenbaum J.; *Plastic additives and modifiers handbook*; Van Nostrand Rein Hold; Canada, 1992.
8. Ping L. K.; "Polystyrene and styrene copolymer, I. Their manufacturing and application"; *Adv. Polym. Tech.*; **8**, 3,

ترکیب زنجیر هاست که با افزایش دما و عبور از ۱۳۵ °C به سمت سهیم نامتناسب آنها میل می‌کند و پس از آن افزایش گرانروی و کاهش غلظت مونومرهای استیرن می‌تواند باعث تشکیل زنجیرهای طولیل و حتی با طول عمر نسبتاً طولانی گردد [۳۴، ۳۵]. این امر می‌تواند توجیه مناسبی برای پنج آمیزه یاد شده باشد، به گونه‌ای که جرم مولکولی زیاد نمونه‌ها در بدو رسیدن به دمای ۱۵۰ °C، که پلیمر بیشترین زمان واکنش خود را در دمای تقریبی ۱۳۰ °C گذرانده است، ناشی از ترکیب زنجیرهای رادیکالی و تعدیل مقدار آن تا دمای ۱۸۰ °C ناشی از سهیم نامتناسب زنجیرها بوده و رشد مجدد آن نیز ناشی از افزایش شدید گرانروی و کاهش غلظت مونومر در محیط واکنش باشد که تشکیل پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد را موجب می‌شود.

نتیجه‌گیری

گرچه نتیجه‌گیری نهایی و مشخص شدن فرمولندی بینه در جایگزینی، نوط به تعیین خواص فیزیکی-مکانیکی هر یک از آمیزه‌های مورد بحث است، اما در مجموع و با توجه به نتایج سینتیکی فوق، بویژه نتایج حاصل از سرعت واکنش، درصد زل و در پی آن شاخص تورم، می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که جایگزینی مستقیم و نه تدریجی پلی‌بوتادین‌ان‌های پرسیس به جای انواع کم سیس کمترین تغییرات سینتیکی را به همراه خواهد داشت.

تشکر و قدردانی

در پایان از همه دست‌اندرکاران پژوهشگاه پلیمر ایران که صمیمانه در

- 1971.
22. Freegaard G. F. and Karmarker M.; "The production of rubber modified polystyrene, Some Criteria influencing the selection and design of agitator system"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **16**, 62-82, 1971.
 23. Moore J. D. et. al.; "An electron microscopy study of microstructure of some rubber modified reinforced polystyrene"; *Polymer*; **12**, 7, 478-486, 1971.
 24. Salamone J.; *Polymeric material encyclopedia*; CRC Press, U.S.A., 1966.
 25. Cigna G. et. al.; "Dynamic mechanical properties, Structure and composition of impact polystyrene"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **14**, 1781-1793, 1970.
 26. Cigna G., Mataress S., Biglione G. F.; "Effect of structure on impact strength of rubber reinforced polystyrene"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **20**, 2285-2295, 1972.
 27. Cigna G., Lomellini P., Merlotti M.; "Impact thermoplastics, combined role of rubbery phase volume and particle size on toughening efficiency"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **37**, 1527-1540, 1989.
 28. Cigna G., Claudio M., Leonardo G., Paolo L.; "An approach of yielding and toughness in rubber modified thermoplastics"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 16, 505-520, 1992.
 29. Elver B.; "Encyclopedia of industrial chemistry"; VCH, Federal Republic of Germany, 1992.
 30. Stenož D. A., Valdez E., Oliva H., Meira G.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **59**, 865-885, 1996.
 31. Peng F., M.; "Bulk polymerization of styrene in presence of polybutadiene"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **40**, 1289-1302, 1990.
 32. Platzer A. J.; *Copolymer, Blend and Composite*; American Chemical Society; U.S.A.; 1975.
 33. Brydon A., Burnett G. M.; Cameron G. G.; "Free radical grafting of monomers to polybutadiene, I. Effect of Reaction Condition on Grafting of Styrene to Polybutadiene"; *J. Polym. Sci.*; **11**, 3255-3269, 1973.
 34. Berger K. C. and Meyerhoff G.; "Disproportionierung und Kombination als Abbruchmechanismen bei der Radikalischen Polymerisation von Styrol, 1"; *Die* 201-223, 1990.
 9. Othmer K.; *Encyclopedia of chemical technology*; Jon Wiley & Sons; USA; 1983.
 10. Hall R. A.; "High impact polystyrene", U. S. Patent; 5 189 095; 23, February 1993.
 11. Ansporn H. D.; "Method for making high impact polystyrene"; U.S.Patent; 4 255 315; 10 March 1981.
 12. Sosa J. M. and Morris J.; "Continuous process including recycle stream treatment for the production of high impact polystyrene"; U.S. Patent; 4 857 587; 15 August 1989.
 13. Sosa J. M. and Morris J.; "Continuous process for the production of high impact polystyrene"; U.S. Patent; 4 861 827; 29 August 1989.
 14. Chi Chin Chen, "Simulation of continuous bulk styrene polymerization process with catalytic initiation for crystal clear polystyrene and rubber modified polystyrene"; *Polym. Reac. Eng.*; **6**, 145-185, 1998.
 15. Baer M.; "Studies on heterogeneous polymeric systems, I. Influence of morphology on mechanical properties"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **16**, 1109-1123, 1972.
 16. Silberberg J.; Han D. N.; "Effect of rubber particle size on the mechanical proerties of high impact polystyrene"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **22**, 599-609, 1978.
 17. Mai E. C., Boatenig V. B.; Fellers J. F.; White J.L.; "Interaction of polymer condition, structural variable and mechanical properties of rubber-modified plastics produced from bulk polymerized styrene/poly (butadiene-styrene)"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 1395-1407, 1982.
 18. Reichert K. H. and Gaisler W.; *Polym. Reac. Eng.*; McMillan Publishing Co., U.S.A., 1983.
 19. Sosa; "Continuous production for high impact polystrene"; U.S. Patent; 4, 777 210; 11, October 1988.
 20. Freegaard G. F. and Karmarker M.; "The production of rubber modified polystyrene, I. Rheological Behavior of Polymerizing Systems"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **15**, 1619-1633, 1971.
 21. Freegaard G. F. and Karmarker M.; "The production of rubber modified polystyrene, II. The significance of shear in phase separation"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **115**, 1637-1663,

جایگزینی پلی بوتادی ان پر سیس به جای انواع کم سیس در ساخت ...

U.S. Patent; 5 489 629, 1999.

37. Cigna G.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **14**, 1781-1793, 1973.

38. Shaw; "Study on impact modification of polystyrene by ethylene-propylene-diene rubber and its graft copolymers (I)"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **40**, 685-692, 1990.

Makromolekulare Chemie.; **176**, 1983-2003, 1975.

35. Berger K. C.; "Disproportionierung und Kombinations-Abbruchmechanismen bei der Radikalis-Polymerisation von Styrol, 2"; *Die Makromolekulare Chemie.*; **176**, 3575-3592, 1975.

36. Ishii, "Rubber modified polystyrene resin composi